

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-078031

(43)Date of publication of application : 12.03.1992

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 02-171325

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.1990

(72)Inventor : IDE YUKIO  
HARIGAI MASATO  
KAGEYAMA YOSHIYUKI  
IWASAKI HIROKO

(30)Priority

Priority number : 02 36176

Priority date : 19.02.1990

Priority country : JP

02 41051

23.02.1990

02132708

24.05.1990

JP

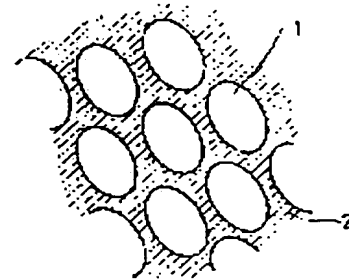
JP

## (54) INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a recording sensitivity and erasing sensitivity by forming a magnetic layer in such a manner that the essential component thereof exist in a mixed phase state composed of the phase generating a phase shift at the time of recording and erasing, etc., and a phase not generating the phase shift and that both phases have light absorptive power to electromagnetic waves of the wavelengths tube used for recording and erasing.

CONSTITUTION: The essential components of the recording layer provided on a substrate exist in the mixed phase state of the phase 1 which generates the phase shift between a crystal and amorphous phase or between the crystal and crystal at the time of recording and erasing and the phase 2 which does not generate the phase shift at the time of recording and erasing. Both the phase shift phase 1 and the non-phase shift phase 2 have the light absorptive power to the electromagnetic waves of the wavelengths to be used for recording and erasing. Then, the efficiency of utilizing the electromagnetic waves is enhanced at the time of recording and erasing. The recording and erasing sensitivity is improved in this way.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-78031

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月12日

G 11 B 7/24

A

7215-5D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 平2-171325

⑰ 出 願 平2(1990)6月29日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)2月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-36176

㉑ 平2(1990)2月23日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平2-41051

㉔ 平2(1990)5月24日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 平2-132708

⑳ 発 明 者 井 手 由 紀 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉑ 発 明 者 針 谷 真 人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉒ 発 明 者 影 山 喜 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉓ 発 明 者 岩 崎 博 子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉔ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
㉕ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

- (1) 基板上に設けられた記録層の主成分が、記録・消去時に結晶-非晶間あるいは結晶-結晶間の相転移を生じる相(M相)と、記録・消去時に相転移を生じない相(L相)との混相状態で存在し、上記M相とL相とが共に記録・消去に用いる波長の電磁波に対して光吸収能を有することを特徴とする情報記録媒体。
- (2) M相とL相とが下記条件を満足することを特徴とする請求項(1)記載の情報記録媒体。
- 組成が一般式  $L_{1-a}M_a$  (ただし、aはモル比で  $0.30 \leq a \leq 0.92$ ) で表わせること、
- 記録・消去に用いる波長の電磁波に対するM相の光吸収係数  $\alpha_M$  とL相の光吸収係数  $\alpha_L$  がそれぞれ  $\alpha_M \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_L \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$

ここで光吸収係数を  $\alpha$  で表わすと、

$I = I_0 (1-R)^2 \exp^{-\alpha l}$  で定義される。

ただし、

$I_0$  : 入射光強度

$I$  : 透過光強度

$l$  : 膜厚

$R$  : 反射率

である。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は情報記録媒体、特に相変化型情報記録媒体であって、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、且つ書き換えが可能である情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に應用される。

[従来の技術]

電磁波特にレーザービームの照射による情報の記録・再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶相間或いは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記

録媒体が良く知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。その代表的な材料例として、USP 3,530,441 に開示されているように  $\text{Ge-Te}$ 、 $\text{Ge-Te-Sb-S}$ 、 $\text{Ge-Te-S}$ 、 $\text{Ge-Se-S}$ 、 $\text{Ge-Se-Sb}$ 、 $\text{Ge-As-Se}$ 、 $\text{In-Te}$ 、 $\text{Se-Te}$ 、 $\text{Se-As}$  等所謂カルコゲン系合金材料が挙げられる。又、安定性、高速結晶化等の向上を目的に  $\text{Ge-Te}$  系に  $\text{Au}$  (特開昭61-219592)、 $\text{Sn}$  及び  $\text{Au}$  (特開昭61-270190)、 $\text{Pd}$  (特開昭62-19490) 等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰返し性能向上を目的に、 $\text{Ge-Te-Se-Sb}$  の組成比を特定した材料 (特開昭62-73438) の提案等もなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型書き換え可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。

この系の基本は  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  であり、 $\text{Sb}$  過剰にすることにより、高速消去、繰返し特性を向上させ、 $\text{M}$  の添加により高速消去を促進させている。又、 $\text{DC}$  光による消去率も大きいとしている。

しかしながらオーバーライト時の消去率は示されておらず (本発明者の検討結果では消し残りを生じた)、記録感度も不十分である。

同様に特開昭60-177448では記録層に  $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_{1-y}\text{M}_y$  ( $0.55 \leq X \leq 0.80$ 、 $0 \leq Y \leq 0.20$ ) なる合金を、又、特開昭63-228433では記録層に  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3-\text{Sb}$  (過剰) なる合金を各々用いているが、感度、消去比等の特性を満足するものではない。

又、特開昭63-173241では記録材料を熱的に安定なマトリックス中に分散せしめた記録層が提案されている。

しかしながらマトリックス材料はいずれも透光性の高い高融点材料であり、記録層全体として十分な光吸収率、反射率が得られず感度、コ

又、特開昭63-251290では結晶状態が実質的に3元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した光記録媒体が提案されている。ここで実質的に3元以上の多元化合物単相とは3元以上の化学量論組成をもった化合物 (例えば  $\text{In}_3\text{SbTe}_2$ ) を記録層中に90原子%以上含むものとされている。

このような記録層を用いることにより、高速記録、高速消去が可能となるとしている。

しかしながら、記録、消去に要するレーザーパワーは未だ充分ではない。消去比も低い (消し残りが大きい) 等の欠点を有している。

更に特開平 1-277338においては  $(\text{Sb}_x\text{Te}_{1-x})_{1-y}\text{M}_y$  (ここで  $0.4 \leq x < 0.7$ 、 $y \leq 0.2$ 、 $\text{M}$  は  $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$  及び  $2n$  からなる群から選ばれる少なくとも1種以上) で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。

ントラスト等の低下をきたす。又、1ビームオーバーライト性能も充分とはいえない。

特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

中でもレーザー照射時間が100nsec以下という条件下で媒体面でのレーザー書き込みパワーについては、現在までの報告例のいずれもが、

15mW程度以上のパワーを必要としており、転送速度向上のため大きな障壁となっている。又、記録・消去のくり返し時に発生する熱により、記録層、耐熱保護層等が損傷を受け、特性劣化をきたすため、くり返し性能向上に対しても大きな障害となっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記従来技術に比較して下記の点を改良した情報記録媒体を提供しようとするものである。

(1) レーザー書き込み (記録) 感度の向上、

- (2) 消去感度の向上、  
 (3) 記録-消去のくり返し性能向上、  
 (4) 消去比の向上

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決するためには相変化形情報記録媒体の記録層材料として以下に示す物質を用いることが極めて有効であることを見出した。

基板上に設けられた記録層の主成分が記録・消去時に結晶-非晶間あるいは結晶-結晶間の相転移を生じる相 (M相) と、記録・消去時に相転移を生じない相 (L相) との混相状態で存在し、M相とL相が下記条件を満足する情報記録媒体。

- ・  $L_{1..} + M_{1..}$  ( $0.30 \leq a \leq 0.92$ )
  - ・ Mの融点  $\leq 700^\circ\text{C}$
  - ・ Lの融点  $>$  Mの融点
  - ・ 記録・消去に使用する波長の電磁波に対するM相、L相各々の光吸収係数  $\alpha_M$ 、 $\alpha_L$  が  $\alpha_M \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_L \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$
- ここで  $a$  は  $I = I_0 (1-R)^2 \exp^{-\alpha d}$

$I_0$  : 入射光強度

$I$  : 透過光強度

$d$  : 膜厚

$R$  : 反射率

$\alpha_M$  は好適には  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  以上、最適には  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  以上、 $\alpha_L$  は好適には  $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  以上、最適には  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  以上である。

更にLは繰り返し性能向上のために、二元以上の化合物組成か、その近傍の組成が望ましい。M相とL相とは混相状態にある必要があるが、望ましくは相転移相であるM相同士はL相により完全に隔離された状態にあるのがよい。その場合剥離されたM相の平均的な大きさ (以後、微粒子粒径と呼ぶ) は  $30 \sim 500 \text{ \AA}$ 、好適には  $50 \sim 300 \text{ \AA}$ 、最適には  $80 \sim 200 \text{ \AA}$  である。Mの含有率  $a$  は、 $0.30 \leq a \leq 0.92$ 、好適には  $0.50 \leq a \leq 0.90$ 、最適には  $0.60 \leq a \leq 0.90$  である。

更にMの融点は  $700^\circ\text{C}$  以下、好適には  $650^\circ\text{C}$  以下、最適には  $800^\circ\text{C}$  以下がよい。

添付図面は本記録相を単純化し模式的に表わ

したものである。

相転移相 (M相) 1がマトリックスを形成している非相転移相 (L相) 2の中に分散している状態の混相を形成している。M相としては例えば  $\text{Sb}$  (a.p.  $630^\circ\text{C}$ )、L相としては  $\text{AgInTe}_2$  (a.p.  $680^\circ\text{C}$ ) がある。

このような構成にすることにより、記録層は以下のような特徴を持つようになる。

- (1) 相転移相 (M相)、非相転移相 (L相) が共に、光吸収能を持つため、記録・消去時に電磁波 (例えばLD光) の利用効率が高くなる。その結果、感度が向上する。
- (2) M相が微粒子状態で存在するため、融点がバルク状態の値に比べ、低下する。したがってアモルファス化記録 (通常は溶融・急冷) 時に必要とされるエネルギーを低くすることができる。すなわち記録感度、応答速度が向上する。

又、再結晶化 (消去) 時にも感度、応答速度が向上する。

その中でも特に記録層材料として、下記一般式で表わされる物質を主成分とすることにより、極めて大きな改善が可能であることを見出した。

その構成は、

- (1) 基板上に設けられた記録層の主成分が下記一般式で表され、かつ記録層中の存在状態が  $\text{XYZ}_2$  相とM相との混相であることを特徴とする情報記録媒体。

一般式

$(\text{XYZ}_2)_{1..} \text{M}_{1..}$

$\text{XYZ}_2$  は周期表のIb-IIIb-VIb<sub>2</sub>あるいはIIb-IVb-Vb<sub>2</sub>で表されるカルコパイライト型化合物、

Mは、Sb、Bi、S、Se、Teの中から選ばれる1種以上の元素あるいは  $\text{AgSbTe}_2$ 。

$0.30 \leq a \leq 0.92$

である。

- (2)  $\text{XYZ}_2$  が  $\text{AgInTe}_2$  であり、MがSb又はBiであることを特徴とする上記(1)項記載の情報記録媒体。

a が 0.3未満或いは0.92を超えると感度、消去比、コントラストの向上に効果がなくなる。

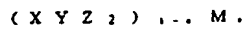
又、記録層中には他の不純物等を微量(1%以下)含んでいてもよい。

更に本発明はその実施態様とし下記各事項を包含するものである。

a) L相が二元以上の化合物である情報記録媒体。

b) 基板上に設けられた記録層の主成分が下記一般式で表わされ、かつ記録層中の存在状態が  $XYZ_2$  相とM相との混相である情報記録媒体。

一般式



$XYZ_2$  は周期表のIb-Ⅲb-VIb<sub>2</sub>あるいはIIb-IVb-Vb<sub>2</sub>で表されるアルコパイライト型化合物、

MはSb、Bi、S、Se、Teの中から選ばれる1種以上の元素あるいはAgSbTe<sub>2</sub>。

$$0.30 \leq a \leq 0.92$$

$$0.2 \leq o \leq 0.3$$

$$0.2 \leq p \leq 0.3$$

$$0.4 \leq q \leq 0.6$$

$$o + p + q = 1.0$$

[作用]

本発明の記録層にレーザービームを照射すると、照射条件により、以下の様な相転移を生じるものと考えられる。

わかり易くするために  $XYZ_2$  として AgInTe<sub>2</sub> をとり、MとしてSbを例にとり説明する。

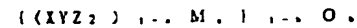
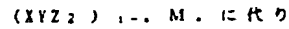
AgInTe<sub>2</sub> の非晶質及び/又はChalcopyrite型構造及び/又はZincblende型構造中のM(この場合はSb)の結晶-結晶間及び/又は結晶-非晶間、及び/又は微結晶-粗大結晶間転移(AgInTe<sub>2</sub> は転移を容易かつ安定化させる)。

現在得られている情報だけでは相転移の機構を明確に特定することはできないが、いずれにせよAgInTe<sub>2</sub> 及びSbが単独で存在する場合に比べ以下の点が特に優れていることが判明した。

c)  $XYZ_2$  がAgInTe<sub>2</sub> であり、MがSb又はBiである上記b)項記載の情報記録媒体。

d) 上記b)又はc)項における一般式

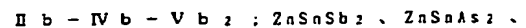
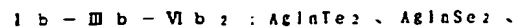
$(XYZ_2)_{1-x}M_x$  で表わされる物質が微量の酸素を含有した結果、一般式が



(ただし、 $0.01 \leq b \leq 0.30$ 、その他の記号はb)

項と同じ)で表わされる上記b)項又はc)項記載の情報記録媒体である。

$XYZ_2$  の具体例としては、



等が挙げられる。

$XYZ_2$  は化学量論組成が望ましいが、各々若干の組成ずれがあっても構わない。

具体的には、

X、Y、Z、とした場合

(1) 光吸収率が大きくなり、記録・消去感度が向上する。

(2) 転移前後の光学的コントラストが大きくなりC/Nが向上する。

(3) オーバーライト時の消去比が飛躍的に向上する。

特に消去特性については、驚くべきことに、DC光による単純消去時のみならず、1ビームのオーバーライトモードにおいてもほぼ完全な消去が可能であった。

これは現在までに公知となっているいかなる材料にも全く見られない性能である。

次にAgSbTe<sub>2</sub> 系の相をM相とする場合を例にして説明すると、本発明にかかる記録層はAgSbTe<sub>2</sub> 系の相(M相)と、L系の相とが混相の状態で存在している。このような混相状態を得る方法はいくつかある。例えばスパッタリング等の成膜法でAg、Sb、Teを含む薄膜を基板上に成膜し、これに熱処理してAgSbTe<sub>2</sub> とL相とに相分離させることにより得られる。熱処

理方法としてはレーザービームによる方法、ヒーターによる方法などがある。レーザービームによる場合、ディスクを回転させることでレーザービーム強度、回転数を制御することにより熱処理条件を任意に選択できるため好適である。

ところで、記録パワー ( $P_w$ ) のレーザービームを照射した場合、 $AgSbTe_2$  系の相は結晶から非晶質へと相転移を生じ、混相のもう一方のL相 (記録・消去時に結晶-非晶質間の相転移を生じない材料よりなる相) は常に非晶質状態を維持する。

又、消去パワー ( $P_e$ ) のレーザービームを照射した場合、 $AgSbTe_2$  系の相は非晶質から結晶へと相転移を生じ、L相は相転移を生じることなく非晶質状態を維持する。

この例ではL相が非晶質であったが、L相が結晶であってもよい。又、この例では $AgSbTe_2$  相が非晶質状態を記録状態としてが、逆に結晶状態を記録状態としてもよい。

いずれにしても $AgSbTe_2$  相とL相とはいわゆる

混相状態になっている。

L相としては光吸収係数が $10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以上のものが望ましく、その具体例としては、 $In-Sb$ 系、 $In-Sb-Te$ 系、 $Sb-Te$ 系、 $In-Te$ 系、 $Ge-Sb$ 系、 $Ge-Te$ 系、 $Ge-Sb-Te$ 系等があげられる。

本発明においては前記のようにL相はいずれにしても相変化が起きず、 $AgSbTe_2$  相が結晶・非晶質が相転移することにより、ディスクの反射率が変化し、ここに記録・消去が行われるとともに、著しく高い消去比が得られるようになる。

高い消去比が得られるメカニズムは必ずしも明確にはなっていないが、次の様に考えることができる。 $AgSbTe_2$  はもともと結晶化しやすい物質であるため、これを非相転移相しておおすることで記録 (非晶質化) を容易にする効果が期待される。そのメカニズムとしては下記①②が考えられる。

① $AgSbTe_2$  をおおうL相のために $AgSbTe_2$  のオーダリングが起こりにくくなる。

② $AgSbTe_2$  の特性をある程度維持したまま、記録層としての熱伝導率をL相で制御することにより、記録時には急冷条件を満足するようにする。この場合には、L相として $AgSbTe_2$  よりも熱伝導率の大きなものが望ましい。

又、 $AgSbTe_2$  相をL相でおおふことにより、 $AgSbTe_2$  の粒径を一定に保つことができ、繰返し信頼性を向上させることができる。

前記一般式から判るように、本発明の記録層においては、 $AgSbTe_2$  相の量がL相の量に比較してかなり大きくなっている。すなわち、前者の $AgSbTe_2$  相の量は混相全体の30~92%を占めている。なお、前記一般式において、 $a$  の値が10%未満又は92%を超えると消去比の向上に効果が認められなくなる。又、記録層には他の不純物 (例えば酸素など) が微量 (1重量%以下) 含まれていてもかまわない。

すなわち、高消去比が得られるということは、記録部に対して消去動作を行った時、記録部を完全におおいつくす形で結晶化又は非晶質化

が進行することを意味している。そこで非晶質又は結晶質としての記録部において多量の $AgSbTe_2$  の均一核形成並びに成長がまず進行し、それに平行して非晶質L相の表面から $AgSbTe_2$  の不均一核形成及び成長が進行するというプロセスが生じているものと考えられる。

又、本発明にかかる記録層によれば、

- (1) 光吸収率が大きくなり、記録・消去感度が向上する。
  - (2) 転移前後の光学的コントラストが大きくなり $C/N$ が向上する。
  - (3) オーバーライト時の消去比が飛躍的に向上する、
- なども認められた。

本発明の光情報記録媒体は、基本的には、かかる記録層が200~10000 Å厚、好ましくは500~3000 Å厚、更に好ましくは700~2000 Å厚で基板上に形成されたものからなっている。

本発明の前記情報記録媒体は、必要に応じて耐熱保護層、表面保護層、反射層、放熱層、接

樹脂等の補助層を設けてもよい。

本発明で用いられる基板は通気、ガラス、セラミックスあるいは樹脂であり、樹脂基板が成型性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であっても良い。

耐熱性保護層の材料としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の金属酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{ZrN}$ 等の窒化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TaS}_4$ 等の硫化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 等の炭化物やダイヤモンド

ド状カーボン或いはそれらの混合物が挙げられる。又、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各種気相成膜法、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

耐熱性保護層の膜厚としては200~5000Å、好適には500~3000Åとするのが良い。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000Åより厚くなると、感度低下を来したり、界面剥離を生じ易くなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

反射層と放熱層を兼ねるものとしてはAl、Auなどの薄膜（厚さ200~2000Åくらい）が用いられる。

相変材料は単層のみならず、多層膜あるいは超微粒子状の請求項(1)記載の相変物質を耐熱性マトリックス中に分散せしめたようなものであっても良い。

後者のような記録膜の作製法としては、前記気相成膜以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。

気相成膜法の中では、膜の特性、成膜の容易さ等の点で高周波(rf)スパッタ法が好適な方法である。

rfスパッタ法の代表的な記録層作製条件としては、

- ・ターゲット…XYZ<sub>2</sub>+M（例えばAgInTe<sub>2</sub>+Sb）
- ・スパッタ（反応）時圧力…0.5~20Pa
- ・rfパワー…20W~1kW
- ・スパッタガス…Ar+（O<sub>2</sub>：膜中酸素量制御時）
- ・スパッタ時間…10秒~20分

等が挙げられるが、製法及び条件については何ら限定されるものではない。

記録層の膜厚としては200~10,000Å、好適には500~3000Å、最適には700~2000Åである。

記録、再生及び消去に用いる電磁波としては

レーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、種々のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーのビームが最適である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、これらの実施例は本発明を何ら制限するものではない。

#### 実施例1-1

ピッチ1.6μm深さ700Åの溝付、厚さ1.2mm、86mmφポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により耐熱保護層、記録層、耐熱保護層、反射層を順次積層し、評価用光ディスクを作製した。

各層に用いた材料と膜厚を下記表1-1に示す。

光ディスクの評価は830nmの半導体レーザー光をNA0.5のレンズを通して媒体面で1μmφのスポット径に絞りこみ基板側から照射することにより行った。

成膜後の記録膜は非品質であったが、測定に際し、最初に媒体面で4~10mWのDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。

ディスクの線速度は1m/sとした。

記録の書き込み条件は、線速度1m/s、周波数3.7MHz一定とし、レーザーパワー(P<sub>w</sub>)を1~140Wまで変化させた。

読みとりパワー(P<sub>r</sub>)は1.0mWとした。C/N(キャリア対ノイズ比)値が飽和もしくは最大となった時のレーザーパワー(P<sub>w</sub>)と最適消去パワー(P<sub>e</sub>)、並びに得られたC/N値及び消去比を表1-1に示す。

更にC/N値45dB以上で、かつ消去比35dB以上となったディスクについては2つの書き込み周波数(f<sub>1</sub>=3.7MHz、f<sub>2</sub>=4.5MHz)で、交互にオーバーライトテストを実施した。

オーバーライト時の書き込みパワー(P<sub>w</sub>)及び消去パワー(P<sub>e</sub>)はディスクによって最適な値を選択した。

線速度、P<sub>w</sub>等、他の条件は書き込みテスト時と同様とした。

オーバーライト性能の結果を下記表1-2に示す。

表1-1、2より本発明による相変化型光記録媒体が優れた性能を有すること、特に記録感度の点で高感度化が達成されていることが確認される。

表1-1 層構成及び書き込み性能(単純消去時)

	記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層(Å)	P <sub>w</sub> (mW)	P <sub>r</sub> (mW)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
A*	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Sb <sub>2</sub> o.	-75(反射)絶縁層 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2000)	13	11	43	25
B	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Sb <sub>2</sub> o.		12	10	45	39
C	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Sb <sub>2</sub> o.	-上層絶縁層 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	11	9	49	44
D	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Sb <sub>2</sub> o.		10	8	51	48
E	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Sb <sub>2</sub> o.	-絶縁Al(500)	9	7	52	52
F	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Sb <sub>2</sub> o.		8	7	53	53
G*	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Sb <sub>2</sub> o.		8	7	45	10

\*AとGは比較例

表1-2 オーバーライト性能

	P <sub>w</sub> /P <sub>e</sub> (mW)	10 <sup>5</sup> 回くり返し後			
		初 期 C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
B	12/9	42	33	39	26
C	11/8	45	42	42	36
D	10/7	48	46	46	40
E	9/6	50	48	48	46
F	9/5	51	48	47	45

実施例1-2

層構成を替えた外は実施例1-1と同じ条件で書き込み性能を試験した。その結果を下記表1-3に示す。

又、実施例1-1と同じ条件でオーバーライト性能を試験した。その結果を下記表1-4に示す。

表1-3 層構成及び書き込み性能(単純消去時)

	記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層(Å)	P <sub>w</sub> (mW)	P <sub>r</sub> (mW)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
A*	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Bi <sub>2</sub> o.	-75(反射)絶縁層 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2000)	12	10	43	20
B	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Bi <sub>2</sub> o.		11	8	46	22
C	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Bi <sub>2</sub> o.	-上層絶縁層 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	9	7	49	40
D	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Bi <sub>2</sub> o.		8	6	49	45
E	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Bi <sub>2</sub> o.	-絶縁Al(500)	8	6	50	45
F*	(AgInTe) <sub>2</sub> o. o. Bi <sub>2</sub> o.		8	5	43	8

\*AとFは比較例

表1-4 オーバーライト性能

	P <sub>w</sub> /P <sub>e</sub> (mW)	10 <sup>5</sup> 回くり返し後			
		初 期 C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
C	11/8	47	37	45	30
D	10/7	48	42	48	38
E	9/6	48	44	47	40

実施例1-3

実施例1-2と同様に、実施例1-1の層構成を替えた外は実施例1-1と同じ条件で書き込み性能を試験した。その結果を下記表1-5に示す。

又、実施例1-1と同じ条件でオーバーライト性能を試験した。その結果を下記表1-6に示す。

表1-5 層構成及び書き込み性能(単純消去時)

	記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層(Å)	P <sub>w</sub> (mW)	P <sub>r</sub> (mW)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
A*	(ZnSbSb <sub>2</sub> ) o. o. Te <sub>2</sub> o.	-75(反射)絶縁層 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2000)	13	10	41	22
B	(ZnSbSb <sub>2</sub> ) o. o. Te <sub>2</sub> o.		13	9	45	38
C	(ZnSbSb <sub>2</sub> ) o. o. Te <sub>2</sub> o.	-上層絶縁層 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	12	9	48	40
D	(ZnSbSb <sub>2</sub> ) o. o. Te <sub>2</sub> o.		11	8	50	48
E	(ZnSbSb <sub>2</sub> ) o. o. Te <sub>2</sub> o.	-絶縁Al(500)	10	7	52	47
F	(ZnSbSb <sub>2</sub> ) o. o. Te <sub>2</sub> o.		9	7	52	45
G*	(ZnSbSb <sub>2</sub> ) o. o. Te <sub>2</sub> o.		9	7	46	26

\*AとGは比較例



表I-6 オーバーライト性能

	P <sub>w</sub> /P <sub>e</sub> (mW)	初 期		10 <sup>5</sup> 回くり返し後	
		C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
B	12/8	43	35	43	27
C	12/8	45	31	42	33
D	11/7	47	35	45	33
E	10/6	48	42	45	37
F	9/5	48	41	45	37

## 実施例II-1

ピッチ 1.6μm 深さ 700Å の溝付、厚さ 1.2μm、88nmφポリカーボネート基板上にスパッタリング法により耐熱保護層、記録層、耐熱保護層、反射層を順次積層し、評価用光ディスクを作製した。実施例II-(1, 2, 3)の記録層作製時には、スパッタガス中酸素濃度をO<sub>2</sub>ガスとArガスの流量比(O<sub>2</sub>/Ar)を変化させることにより制御し、酸素濃度の異なる記録層を得た。

各層に用いた材料と膜厚を下記表II-1に示す。

光ディスクの評価は 830nmの半導体レーザー

オーバーライト時の書き込みパワー(P<sub>w</sub>)及び消去パワー(P<sub>e</sub>)はディスクによって最適な値を選択した。

線速度、P<sub>e</sub>等、他の条件は書き込みテスト時と同様とした。

オーバーライト性能の結果を下記表II-2に示す。

表II-1、2より本発明による相変化型光記録媒体が優れた性能を有すること、特に記録感度の点で高感度化が達成されていることが確認される。表II-1 層構成及び書き込み性能(単純消去時)

	記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	P <sub>w</sub> (mW)	P <sub>e</sub> (mW)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
A*	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・70(反射層)	13	11	42	25
B	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2000)	12	10	44	37
C	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	11	9	47	44
D	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (500)	10	8	49	46
E	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	10	8	49	46
F	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (500)	9	7	50	47
G*	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	13	10	40	23

\*AとGは比較例

光をNA 0.5のレンズを通して媒体面で1μmφのスポット径に絞こみ基板側から照射することにより行った。

成膜後の記録膜は非晶質であったが、測定に際し、最初に媒体面で4~10mWのDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。

ディスクの線速度は7m/sとした。

記録の書き込み条件は、線速度7m/s、周波数3.7MHz一定とし、レーザーパワー(P<sub>w</sub>)を7~14mWまで変化させた。

読みとりパワー(P<sub>e</sub>)は1.0mWとした。C/N(キャリア対ノイズ比)値が飽和もしくは最大となった時のレーザーパワー(P<sub>w</sub>)と最適消去パワー(P<sub>e</sub>)、並びに得られたC/N値及び消去比を表II-1に示す。

更にC/N値45dB以上で、かつ消去比35dB以上となったディスクについては2つの書き込み周波数(f<sub>1</sub>=3.7MHz、f<sub>2</sub>=4.5MHz)で、交互にオーバーライトテストを実施した。

表II-2 オーバーライト性能

	P <sub>w</sub> /P <sub>e</sub> (mW)	初 期		10 <sup>5</sup> 回くり返し後	
		C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
C	11/8	45	40	44	38
D	10/7	47	42	46	41
E	10/7	48	45	47	45
F	9/6	49	47	48	46

## 実施例II-2

層構成を替えた外は実施例II-1と同じ条件で書き込み性能を試験した。その結果を下記表II-3に示す。

又、実施例II-1と同じ条件でオーバーライト性能を試験した。その結果を下記表II-4に示す。

表II-3 層構成及び書き込み性能(単純消去時)

	記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	P <sub>w</sub> (mW)	P <sub>e</sub> (mW)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
A*	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・70(反射層)	13	10	41	20
B	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2000)	12	9	45	33
C	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	9	7	49	41
D	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (500)	8	7	49	44
E	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	8	7	49	44
F	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (500)	8	6	47	45
G*	(AgInTez) <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> O <sub>0.9</sub>	・70(耐熱保護層) ・Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	12	10	40	18

\*AとGは比較例

表II-4 オーバーライト性能

	$P_w/P_e$ (mV)	初期		10 <sup>5</sup> 回くり返し後	
		C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
C	9/6	47	40	46	37
D	8/6	47	41	45	35
E	8/6	48	45	45	41
F	8/6	45	42	43	39

## 実施例II-3

実施例II-2と同様に、実施例II-1の層構成を替えた外は実施例II-1と同じ条件で書き込み性能を試験した。その結果を下記表II-5に示す。

又、実施例II-1と同じ条件でオーバーライト性能を試験した。その結果を下記表II-6に示す。

表II-5 層構成及び書き込み性能(単発消去時)

	記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	$P_w$ (mV)	$P_e$ (mV)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
A	$[(ZnSbSb_2)_2 \cdot Te_{0.1}]_{0.05} O_{0.05}$	・ Pb(耐熱保護層)	15	12	39	10
B	$[(ZnSbSb_2)_2 \cdot Te_{0.1}]_{0.05} O_{0.1}$	・ Pb(耐熱保護層)	13	9	43	34
C	$[(ZnSbSb_2)_2 \cdot Te_{0.1}]_{0.05} O_{0.05}$	・ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2000)	11	8	48	42
D	$[(ZnSbSb_2)_2 \cdot Te_{0.1}]_{0.05} O_{0.1}$	・ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2000)	13	11	40	21
E	$[(ZnSbSb_2)_2 \cdot Te_{0.1}]_{0.05} O_{0.1}$	・ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1000)	10	8	48	43
F	$[(ZnSbSb_2)_2 \cdot Te_{0.1}]_{0.05} O_{0.1}$	・ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (500)	10	8	48	44
G	$[(ZnSbSb_2)_2 \cdot Te_{0.1}]_{0.05} O_{0.1}$	・ Al	9	7	44	23

\*AとGは比較例

表II-6 オーバーライト性能

	$P_w/P_e$ (mV)	初期		10 <sup>5</sup> 回くり返し後	
		C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
C	11/7	45	39	43	36
D	10/6	46	43	44	40
E	10/6	45	39	44	37

## 実施例III-1、比較例III-1及びIII-2

ピッチ約 1.6  $\mu m$ 、深さ約 700 Å の溝付で厚さ 1.2  $\mu m$ 、86 mm  $\phi$  のポリカーボネート基板上に r.f スパッタリング法により下部(基板側)耐熱保護層、記録層、上部耐熱保護層、反射層を

順次積層し、3種類の評価用光ディスクを作製した。

各層に用いた材料と膜厚とを下記表III-1に示した。なお共通して、下部耐熱保護層としてはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(約2000 Å厚)、上部耐熱保護層としてはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(約1000 Å厚)、反射層としてはAl(約500 Å厚)とした。

光ディスクの評価は 830 nm の半導体レーザー光をNA 0.5のレンズを通して記録層面で約 1  $\mu m$   $\phi$  のスポット系に絞りこみ基板側から照射することにより行った。

成膜後の記録層は非晶質であったが、測定に際し、最初に記録層面で 4~10 mV のDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。ディスクの線速度は 7 m/sとした。

記録の書き込み条件は、線速度 7 m/s、周波数 3.7 MHz一定とし、レーザーパワー( $P_w$ )を 7~14 mWまで変化させた。

読み取りパワー( $P_r$ )は 1.0 mWとした。

C/N(キャリア対ノイズ比)値が飽和もしくは最大となった時のレーザーパワー( $P_w$ )と最適消去パワー( $P_e$ )、並びに得られたC/N値及び消去比をも併せて表III-1に示す。

表III-1

	記録層 (膜厚1000Å)	$P_w$ (mV)	$P_e$ (mV)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
実施例III-1	(AgSbTe <sub>2</sub> )(10% Sb, Te)	9	7	55	55
比較例III-1	(AgSbTe <sub>2</sub> )	9	7	45	10
比較例III-2	(In <sub>1.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Te <sub>2</sub> )	15	10	50	35

つづいて、オーバーライト特性を評価した。方法は2つの書き込み周波数  $f_1 = 3.7 MHz$ 、 $f_2 = 4.5 MHz$ で交互にオーバーライトを実施した。又、オーバーライト時の書き込みパワー( $P_w$ )及び消去パワー( $P_e$ )はディスクによって最適な値を選択した。その他の条件は書き込みテスト時と同様にした。表III-2にその結果を示す。

表四-2

	$P_w/P_e$ (dB)	初 期		10 <sup>5</sup> 回くり返し後	
		C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
実施例Ⅲ-1	5/5	52	52	50	49
比較例Ⅲ-1	9/5	40	8	40	8
比較例Ⅲ-2	15/8	47	40	45	25

又、オーバーライトした記録層の記録部、消去部のそれぞれに電子線回折を行ったところ、記録部についてはアモルファス特有のブロードなリングパターンが観察された。これに対して消去部については記録部と同様のリングパターンに加え、明確なブラッグ反射点が観察され、面間隔よりこの結晶がAgSbTe<sub>2</sub>であることが確認された。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の効果を要約すると下記のとおりである。

- (1) 記録・消去時に要求される加熱温度が低い。

又、本発明の材料は光吸収率が高いためレーザー光の吸収時の記録層加熱昇温効率も高い。

以上の理由により、必要レーザーパワーを低くすることができる。

即ち記録・消去感度が大幅に向上する。

- (2) 必要レーザーパワーを低くできるため、市販の安い、安定した半導体レーザーを使用できる。

- (3) レーザー照射部の温度を低く抑えることが可能なため、熱損傷による特性劣化を低減できる。

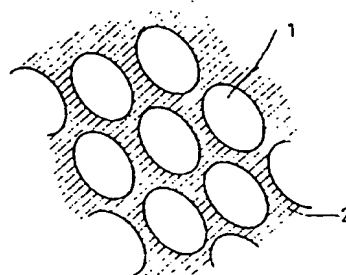
- (4) オーバーライト時の消去比を飛躍的に高くできる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の情報記録媒体の混相記録層の模式図である。

1…相転移相、2…非相転移相。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美 紀雄



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第4区分  
 【発行日】平成10年(1998)12月22日

【公開番号】特開平4-78031  
 【公開日】平成4年(1992)3月12日  
 【年通号数】公開特許公報4-781  
 【出願番号】特願平2-171325  
 【国際特許分類第6版】

G11B 7/24  
 【F1】  
 G11B 7/24 A

予 定 補 正 書 ( 自 発 )

平成9年6月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の示し

平成2年特許第171325号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 名 称 (株) 株式会社リコ

3. 代理人

〒107(増量8588-8834)

住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

住居外オフィスハイフ

氏 名 (7193) 弁護士 小 松 秀 岳

住 所 同 所

氏 名 (8128) 弁護士 旭 定

住 所 同 所

氏 名 (8170) 弁護士 加々美 紀雄

4. 補正命令の日付(自発)

5. 補正対象書名

明細書

6. 補正対象箇所名

発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書第8頁末行の「本記号欄」を「本記号欄」に補正する。
- (2) 同第11頁第3行の「重量(1%以下)」を「重量(4%以下)」に補正する。
- (3) 同第4行の「含んでもよい。」の後に「N、O、Ti、V、Ta、Co、Pd、Sn、Au等は特に有効である。」を挿入する。
- (4) 同第29頁式II-1最下段Cの欄の  $(AgInTe_2)_{0.25}b_{0.8}0.65O_{0.15}$  を  $(AgInTe_2)_{0.25}b_{0.8}0.85O_{0.15}$  に補正する。